

PRODUCTION OF SPHERICAL PHENOLIC RESIN**Publication number:** JP4159320**Publication date:** 1992-06-02**Inventor:** SASAKI SHINGO; SAKAIDA TSUTOMU; YAMAO MITSUNORI; UEDA MITSUKO**Applicant:** UNITIKA LTD**Classification:****- international:** C08G8/10; C08G8/00; C08G8/00; (IPC1-7): C08G8/10**- European:****Application number:** JP19900286762 19901023**Priority number(s):** JP19900286762 19901023**Report a data error here****Abstract of JP4159320**

PURPOSE:To produce a spherical phenolic resin improved in suspension stability, physical properties, sphericity, etc., by reacting a novolac resin with an aldehyde in the presence of a specified PVA and ammonia or hexamethylene-tetramine in an aqueous medium. **CONSTITUTION:**A novolac resin (a) is reacted with 0.5-50wt. %, based on component (a), an aldehyde (b) at 70-100 deg.C for 5-500min in the presence of 0.1-5.0wt.%, based on component (a), a PVA (c) having a molecular weight of 5000-120000 and a degree of saponification of 96% or above as an emulsion stabilizer and 0.5-20wt.%, based on component (a), ammonia or hexamethylenetetramine (d) as a basic catalyst in an aqueous medium in an amount to give a nonvolatile matter content of component (a) of 20-70wt.% to obtain a reaction product. This product is cooled to 40 deg.C or below, subjected to solid/liquid separation, washed and dried to obtain the title resin of a particle diameter of 1500µm or below.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-159320

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月2日

C 08 G 8/10

NBF

8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 球状フェノール樹脂の製造法

⑮ 特 願 平2-286762

⑯ 出 願 平2(1990)10月23日

⑰ 発明者 佐佐木 新 吾 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 坂井 田 勤 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 山 尾 睦 矩 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 植 田 珠 津 子 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

⑰ 出 願 人 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

球状フェノール樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) ノボラック樹脂とアルデヒド類とを、分子量5,000~120,000で、かつけん化度96%以上のポリビニルアルコールおよびアンモニアまたはヘキサメチレンテトラミンの存在下、水性媒体中で反応せしめることを特徴とする球状フェノール樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、真球度と物性および懸濁安定性に優れた球状フェノール樹脂の製造法に関するものである。

(従来技術)

フェノール樹脂は、バランスのとれたプラスチックスとして成形材料、バインダー、接着剤等に幅広く使用されている。このフェノールは、一般

にノボラック樹脂とレゾール樹脂に区別されている。

ノボラック樹脂は、フェノール類(以下Pと略す。)とアルデヒド類(以下Fと略す。)とを、PとFの仕込みモル比(以下F/Pと略す。)を0.7~0.9とし、シュウ酸、塩酸のような酸触媒を用いて加熱反応させて得られる樹脂であり、単独では加熱しても硬化しない熱可塑性の樹脂である。そこで、ノボラック樹脂を使用する場合は、通常ヘキサメチレンテトラミン(以下ヘキサミンと略す。)のような硬化剤をノボラック樹脂に8~15wt%添加して加熱硬化せしめる方法がとられる。

一方、レゾール樹脂は、PとFとをアンモニア水、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒下でF/P=1.1~1.5程度で反応せしめて得られる樹脂である。この樹脂は、Pのベンゼン核に直結したメチロール基を含むため、樹脂そのものが熱硬化性を有している。

前記したノボラック樹脂は、レゾール樹脂と比

特開平4-159320(2)

較してメチロール基の数は少ないが、PとFの反応の際、酸触媒を使用するため、Pのベンゼン核とベンゼン核とを連結するメチレン結合が1分子中に4～5個程度存在する（これに対し、レゾール樹脂の場合は0または1である）。そのため、一般的にはヘキサミンを添加したノボラック樹脂は、レゾール樹脂と比較し、熱硬化特性や物性が良好な場合が多い。ただ、ノボラック樹脂を使用する場合は、ヘキサミンを硬化剤として使用するため、これに起因する問題があった。すなわち、樹脂を硬化せしめて成形するにあたり、ヘキサミンが分解してアンモニアガスやホルマリンガスが発生し、このために成形体中にこれらのガスによるボイドが生じたり、未反応のヘキサミンが成形体中に残留し、物性を低下せしめるという問題である。

（発明が解決しようとする課題）

本発明の目的は、広い範囲の粒子径の任意の粒子径分布を選択することが可能であって、懸濁安定性、真球度に優れ、硬化剤を添加しなくても熱

硬化しかつノボラック樹脂の特長である優れた成形性および物性を有する球状フェノール樹脂を簡単なプロセスで製造することができる方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、このような課題を解決すべく鋭意検討した結果、ノボラック樹脂とFとをエマルジョン安定剤および塩基性触媒の存在下に水性媒体中で反応させることにより、ノボラック樹脂とFをゲル化を起こさせずに効率よく反応させることができ、流れ特性や硬化特性および成形性等の良好な熱硬化性フェノール樹脂が直径1,500 μ m以下の微小球状の形で製造できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ノボラック樹脂とFとを、エマルジョン安定剤および塩基性触媒の存在下に水性媒体中で反応せしめることを特徴とする球状フェノール樹脂の製造法を要旨とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明においてポリビニルアルコールは

エマルジョン安定剤として使用するものであって、ポリビニルアルコールは、分子量5,000～120,000で、かつけん化度96%以上のものが用いられる。その使用量はノボラック樹脂に対して0.1～5.0 wt%が好ましい。

上記エマルジョン安定剤としてのポリビニルアルコールの分子量は5,000～120,000、好ましくは8,000～100,000である。すなわち、分子量5,000未満では、安定したエマルジョンが形成しにくく、重合系が不安定となり易く、他方、分子量120,000を超えると、水媒体中への溶解または分散性が悪くなり、やはり安定したエマルジョンが形成できにくくなる。

また、ポリビニルアルコールのけん化度は96%以上、好ましくは98%以上である。けん化度96%未満では、重合初期のエマルジョンが不安定となり、フェノール樹脂の真球度が悪くなるばかりでなく、異形球が形成されたり、さらには独立した球状樹脂の形成が困難となる。

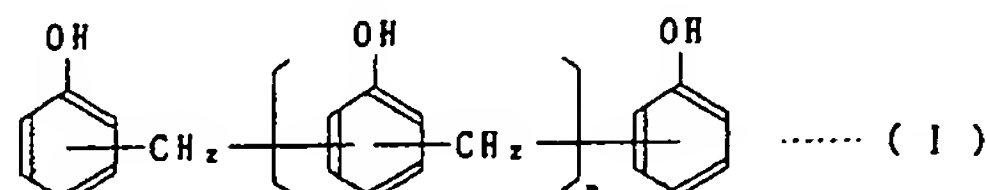
ポリビニルアルコールの使用量は、0.1～5.0

wt%/ノボラック樹脂の範囲が好ましく、目的とするフェノール樹脂の粒径に応じて必要な量で用いる。ポリビニルアルコールの使用量が、0.1 wt%未満では安定なエマルジョンが形成されないことがある。他方、5.0 wt%を超えて用いても、球状フェノール樹脂の粒径制御への影響は実質的に変わらず、5.0 wt%を超えるとむしろフェノール樹脂の水媒体系からの分離作業が困難となる傾向がある。

本発明で使用する塩基性触媒としては、アンモニア水またはヘキサミンが挙げられ、単独または混合して用いることができる。これら塩基性触媒の使用量は、ノボラック樹脂に対して0.5～20 wt%、特に3～10 wt%が好ましい。

本発明で用いられるノボラック樹脂は、Pまたは変性フェノール類とFとをF/P=1以下に配合し、シウ酸、塩酸、硫酸等の酸性触媒下で反応させてから加熱脱水脱フェノール化した固形状の熱可塑性樹脂であり、融点（環球法による）が70～100℃で、下式（1）に示すような化学構造を有するものである。

特開平4-159320(3)



(ただし、 $n = 2 \sim 6$ であり、メチレン結合のフェノール核への結合位置は、フェノール核のオルソ位またはパラ位である。)

かかるノボラック樹脂は、一般市販品として容易に入手可能である。

また、本発明で用いられるFとしては、例えば、ホルマリンまたはパラホルムアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒドおよびフルフラール等が挙げられる。Fの使用量は、ノボラック樹脂に対して0.5～50wt%が好ましく、特に2～20wt%が好ましい。ただし、塩基性触媒としてヘキサミンを使用する場合には、水性媒体中においてホルムアルデヒドが生成するので、この場合はアルデヒドの使用量を0とすることも可能である。

本発明の方法の反応は水性媒体中で行われるが、この場合の水の仕込量としては、ノボラック樹脂の固形分濃度が20～70wt%、特に30～60

wt%となるようにすることが望ましい。

本発明の反応は、例えば攪拌下で行われ、反応温度は70～100℃が好ましく、特に90～98℃が好ましい。また、この温度での反応時間は5～500分で、目的とする樹脂の熱反応性によって決める。反応終了後、反応物を40℃以下に冷却した後、濾過または遠心分離等により固液分離を行う。さらに洗浄して乾燥すれば、粒径が1,500μm以下の固形の球状フェノール樹脂粒子が得られる。

なお、本発明の方法は、連続法またはバッチ法のいずれでも行うことができるが、通常はバッチ法で行われる。

本発明の方法では、ノボラック樹脂とFをエマルジョン安定剤および塩基性触媒の存在下に水性媒体中で反応せしめるにあたり、必要に応じて熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、難燃剤、発泡剤、補強剤、充填剤、増量剤、均展剤、流れ調節剤、安定剤、帯電防止剤、電気伝導剤あるいは染料料等の添加剤を添加することができる。

熱可塑性樹脂の例としては、ノボラック樹脂と相溶性を有するものが好ましいが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタアクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル、ポリカプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジバミド等のポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

熱硬化性樹脂の例としては、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

難燃剤の例としては、例えば、デカブロモジフエニルエーテルをはじめとするハロゲン化合物、無機および有機リン化合物等が挙げられる。

補強剤、充填剤、増量剤等としては、例えば、

タルク、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、金属繊維、石英、雲母、アスベスト、カオリン、酸化アルミニウム、シリカ、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等が挙げられる。

その他の添加剤としては、酸化チタン、酸化鉄、アルミニウム粉、鉄粉、金属石炭、カーボンブラック、木粉、紙等を挙げることができる。

上記のごとくして、本発明の方法によって得られる球状フェノール樹脂は、サラサラとした融着のない微小球状の固形粒子であり、安定性に優れるとともに、流れ特性や硬化特性も良好である。このため、本発明の方法で得られる熱硬化性フェノール樹脂は、成形性はもとより、成形して得られる成形品の物性や外観も極めて良好である。

本発明の方法で得られた熱硬化性フェノール樹脂は、通常粒子状で成形用やバインダーとして使用されるばかりでなく、熱反応性がなくなるまで球状を保って硬化した後、グラツシーカーボンの原料等としても用いることができる。

また、本発明の方法で得られた球状フェノール

特開平4-159320(4)

樹脂は、通常のヘキサミンを添加したノボラック樹脂やレゾール樹脂が使用されるすべての分野に適用が可能である。

さらに、本発明の方法で得られる球状フェノール樹脂は、必要に応じて熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、難燃剤、発泡剤、補強剤、充填剤、増量剤、均展剤、流れ調節剤、安定剤、帯電防止剤、電気伝導剤あるいは染顔料等との組成物として利用することができる。

熱可塑性樹脂の例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、AS、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタアクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル、ポリカプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジバミド等のポリアミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

熱硬化性樹脂の例としては、例えば、メラミン

樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。

難燃剤の例としては、例えば、デカブロモジフエニルエーテルをはじめとするハロゲン化合物、無機および有機リン化合物等が挙げられる。

補強剤、充填剤、増量剤等としては、例えば、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、金属繊維、石英、雲母、アスベスト、カオリン、酸化アルミニウム、シリカ、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等が挙げられる。

その他の添加剤としては、酸化チタン、酸化鉄、アルミニウム粉、鉄粉、金属石鹼、カーボンブラック、木粉、紙等を挙げるができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。
実施例1

1ℓのガラス製フラスコにノボラック樹脂(三井東圧化学製、#600、融点75~95℃)200g、水400g、ポリビニルアルコール(半井薬品化学製、#2000、けん化度99~100%、

分子量約88,000)2.4g、消泡剤(ダウ・コーニング製、FSアンチフォームDS-110N)0.2gを仕込み、攪拌を行いながら内容物を95℃に昇温した。これに別にヘキサミン40gを水60gに溶解した液を加え、攪拌しながら10分間液温を保持して反応を行った。

次いで、内容物を30℃まで降温し、300gの水を添加した後、濾紙濾過により固液を分離し、水洗を行うことにより、樹脂粒子を得た。この樹脂を減圧(5mmHg以下)下に35℃で24時間乾燥して、平均粒径約100μmのフェノール樹脂粒子を得た。

実施例2

1ℓのガラス製フラスコにノボラック樹脂(三井東圧化学製、#600、融点75~95℃)200g、水400g、ポリビニルアルコール(ユニチカ化学製、UF-200G、けん化度98.5~99.5%、分子量約88,000)1.6g、消泡剤(ダウ・コーニング製、FSアンチフォームDS-110N)0.2gを仕込み、攪拌を行いながら内容物を95

℃に昇温した。これに別にヘキサミン40gを水80gに溶解した液を加え、攪拌しながら15分間かけて液温を95℃に保持して反応を行った。

次に、内容物を30℃に低下せしめ、300gの水を添加した後、濾紙による濾過により固液を分離し、水洗を行い、樹脂粒子を得た。この樹脂を減圧(5mmHg)下に35℃で24時間乾燥して、平均粒径約200μmのフェノール樹脂粒子を得た。

実施例3

実施例2で使用したポリビニルアルコール(ユニチカ化学製、UF-200G)を、クラレ化学製、#107(けん化度:98~99%、分子量約30,000)に変更したこと以外は、実施例3と全く同様の条件で樹脂の製造を行った結果、平均粒径約250μmのフェノール樹脂粒子を得た。

比較例1

1ℓのガラス製フラスコにノボラック樹脂(三井東圧化学製、#600)200g、水400g、ポリビニルアルコール(クラレ化学製、#203、

特開平4-159320(5)

けん化度87～89%、分子量約13,000) 2.4 g、消泡剤(ダウ・コーニング製、FSアンチフォームDS-110N) 0.2 gを仕込み、攪拌を行いながら内容物を95℃に昇温した。これに別にヘキサミン40 gを水60 gに溶解した液を加え、攪拌しながら10分間液温を保持して反応を行った。

次に、内容物を30℃に低下せしめ、300 gの水を添加した後、濾紙による濾過により固液を分離し、水洗を行い、樹脂粒子を得た。この樹脂を減圧(5 mmHg)下に35℃で24時間乾燥して樹脂粒子を得たが、真球度が悪く、異形球が多くみられた。

比較例2

比較例1で使用したポリビニルアルコール(クラレ製、#203)を、ユニチカ製、UMR-10HH(けん化度96%、分子量約4,500)に変更した以外は、比較例1と全く同様の条件で樹脂の製造を行った結果、塊状ゲル化を起こし、独立した樹脂粒子が得られなかった。

比較例3

比較例1で使用したポリビニルアルコール(クラレ製、#203)を、ユニチカ製、UP-300G(けん化度87～89%、分子量約136,000)に変更した以外は、比較例1と全く同様の条件で樹脂の製造を行った結果、塊状ゲル化を起こし、独立した樹脂粒子が得られなかった。

比較例4

実施例1で使用したポリビニルアルコール(半井薬品製、#2000)の使用量を2.4 gから0.2 gに変更した以外は、実施例1と全く同様の条件で樹脂の製造を行った結果、塊状ゲル化を起こし、独立した樹脂粒子が得られなかった。

(発明の効果)

本発明の方法、上記のような構成を有するので、広い範囲の粒子径、例えば数10～1,500 μmの任意の粒子径分布を選択することが可能であって、懸濁安定性、真球度に優れ、ヘキサミンのような硬化剤を添加しなくても熱硬化し、かつノボラック樹脂の特長である優れた成形性および物性

を有する球状フェノール樹脂を簡単なプロセスで製造することができる。

特許出願人 ユニチカ株式会社